

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01M 4/48 H01M 4/58

[21] 申请号 03127549.4

[43] 公开日 2004年3月24日

[11] 公开号 CN 1484336A

[22] 申请日 2003.8.6 [21] 申请号 03127549.4

[30] 优先权

[32] 2002.8.21 [33] JP [31] 2002-240610

[32] 2002.10.10 [33] JP [31] 2002-297739

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府守口市

[72] 发明人 北尾英树 井上尊夫 柳田胜功
中西直哉 船桥淳浩 能间俊之

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 汪惠民

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

[54] 发明名称 非水电解质蓄电池

[57] 摘要

一种非水电解质蓄电池，是具备可吸留·放出锂的正极、可吸留·放出锂的负极、以及非水电解液的非水电解质蓄电池，其特征在于在构成所述正极的正极活性物质中使用选自以 $LiNi_xM1_{1-x}O_2$ 表示的锂镍复合氧化物和以 $LiCo_xM1_{1-x}O_2$ 表示的锂钴复合氧化物中的至少1种和锂锰复合氧化物的混合物，且使上述非水电解液至少含有饱和环状碳酸酯和具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯，且所述具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的含量是对于每1mAh的正极容量，在 $1.0 \times 10^{-3} - 2.4 \times 10^{-4}$ g 的范围。根据本发明，可得到高容量、高温下的热稳定性或保存特性等优异、同时深放电特性也优异的非水电解质蓄电池。

ISSN1008-4274

03127549. 4

权 利 要 求 书

第1/1页

1、一种非水电解质蓄电池，是具备可吸留·放出锂的正极、可吸留·放出锂的负极、以及非水电解液的非水电解质蓄电池，其特征在于在构成所述正极的正极活性物质中使用选自以 $\text{LiNi}_a\text{M1}_{1-a}\text{O}_2$ 表示的锂镍复合氧化物和以 $\text{LiCo}_b\text{M2}_{1-b}\text{O}_2$ 表示的锂钴复合氧化物中的至少 1 种和锂锰复合氧化物的混合物，式 $\text{LiNi}_a\text{M1}_{1-a}\text{O}_2$ 中，M1 表示选自 B、Mg、Al、Ti、Mn、V、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In 中的至少一种元素，且 10 满足 $0 < a \leq 1$ 的条件，式 $\text{LiCo}_b\text{M2}_{1-b}\text{O}_2$ 中，M2 表示选自 B、Mg、Al、Ti、Mn、V、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In 中的至少一种元素，满足 $0 < b \leq 1$ 的条件；同时使上述非水电解液至少含有饱和环状碳酸酯和具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯，且所述具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的含量是对于每 1mAh 的正极容量，在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.4 \times 10^{-4}\text{g}$ 的范围。
 15

2、根据权利要求 1 所述的非水电解质蓄电池，其特征在于所述锂锰复合氧化物的晶体结构具有尖晶石结构。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的非水电解质蓄电池，其特征在于所述具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯是碳酸亚乙烯酯。

20 4、根据权利要求 1~3 任意一项所述的非水电解质蓄电池，其特征在于作为所述负极中的负极活性物质，使用了把作为芯材的第一石墨材料的表面的一部分或全部用比该第一石墨材料结晶性低的第二碳材料被覆的即被覆有低结晶性碳的石墨。

5、根据权利要求 4 所述的非水电解质蓄电池，其特征在于作为所述被覆有低结晶性碳的石墨，使用了根据氩激光喇曼光谱法测得的 25 $1350/\text{cm}$ 的强度 IA 和 $1580/\text{cm}$ 的强度 IB 之比即 IA/IB 在 0.2~0.3 范围的物质。

03127549.4

说 明 书

第1/10页

非水电解质蓄电池

5

技术领域

本发明涉及一种具备可吸留・放出锂的正极、可吸留・放出锂的负极、以及非水电解液的非水电解质蓄电池，特别是涉及高容量、高温下的热稳定性或保存特性等优异、同时深放电特性也优异的非水电解质蓄电池。

10

背景技术

近年来，作为大功率、高能量密度的一种新型蓄电池，逐渐利用着使用非水电解液作为电解质，并利用锂的氧化、还原作用的轻型、高容量且充放电循环特性也优异的高电动势的非水电解质蓄电池。

15 在这种非水电解质蓄电池中，作为其正极的活性物质，多为利用 LiCoO_2 等的锂钴复合氧化物、或者是 LiNiO_2 等的锂镍复合氧化物、或者是 LiMn_2O_4 等的锂锰复合氧化物等锂过渡金属复合氧化物。

在此，与使用 LiCoO_2 等的锂钴复合氧化物、或者是 LiNiO_2 等的锂镍复合氧化物的情况相比，在使用 LiMn_2O_4 等的锂锰复合氧化物的情况下，虽热稳定性高但容量变低，从而无法得到高容量的非水电解质蓄电池，并且也存在保存特性或者充放电循环特性差的问题。

20 因此，近年来，在特许第 3024636 号公报中提出了，作为正极活性物质使用将 LiMn_2O_4 等的锂锰复合氧化物和 LiNiO_2 等的锂镍复合氧化物混合后的物质，以此提高非水电解质蓄电池的容量，同时提高高温环境下的保存特性或充放电循环特性。

25 但是，即便是在作为正极活性物质而使用将 LiMn_2O_4 等的锂锰复合氧化物和 LiNiO_2 等的锂镍复合氧化物混合后的物质的情况下，也难以使高温环境下的保存特性得到充分改善。

30

发明内容

03127549. 4

说 明 书 第2/10页

本发明的课题是解决在具有可吸留·放出锂的正极、可吸留·放出锂的负极、以及非水电解液的非水电解质蓄电池中所存在的上述问题，特别是以对正极的正极活性物质或非水电解液进行探讨，以此得到高容量、高温下的热稳定性或保存特性等优异、同时深放电特性也优异的非水电解质蓄电池作为课题。

为了解决上述课题，本发明的非水电解质蓄电池是，具备可吸留·放出锂的正极、可吸留·放出锂的负极、以及非水电解液的非水电解质蓄电池，其中在构成所述正极的正极活性物质中使用选自以 $\text{LiNi}_a\text{M1}_{1-a}\text{O}_2$ (式中 M1 表示选自 B、Mg、Al、Ti、Mn、V、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In 中的至少一种元素，满足 $0 < a \leq 1$ 的条件) 表示的锂镍复合氧化物和以 $\text{LiCo}_b\text{M2}_{1-b}\text{O}_2$ (式中 M2 表示选自 B、Mg、Al、Ti、Mn、V、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In 中的至少一种元素，满足 $0 < b \leq 1$ 的条件) 表示的锂钴复合氧化物中的至少 1 种和锂锰复合氧化物的混合物，且使上述非水电解液至少含有饱和环状碳酸酯和具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯，且所述具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的含量是对于每 1mAh 的正极容量，在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.4 \times 10^{-4}$ g 的范围。

如果象本发明的非水电解质蓄电池那样，作为正极活性物质使用上述的选自锂镍复合氧化物和锂钴复合氧化物中的至少 1 种和锂锰复合氧化物的混合物，则与只使用锂锰复合氧化物的情况相比，非水电解质蓄电池的容量得到提高，同时充放电的电压范围变低，在高温环境下正极活性物质和非水电解液之间的反应得到抑制，并使保存特性或充放电循环特性得到提高，特别是在使用晶体结构具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物的情况下，将得到更充分的效果。

另外，如果使用如上所述的至少含有饱和环状碳酸酯和具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的非水电解液，则由于具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯，而使正极活性物质和该非水电解液的反应进一步得到抑制，同时在负极上形成合适的膜，使由正极析出的锰与负极之间的反应得到抑制，从而进一步提高高温环境下的保存特性。

另外，当使用上述的至少含有饱和环状碳酸酯和具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的非水电解液时，所述具有碳碳双键的不饱和环状碳酸

03127549. 4

说 明 书 第3/10页

酯的含量是对于每 1mAh 的正极容量，在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.4 \times 10^{-4}\text{g}$ 的范围的原因在于，如果含量少于所述范围，则不能够象上述那样充分抑制正极活性物质和非水电解液之间的反应或者是从正极析出的锰和负极之间的反应。但如果含量过多，则具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯大量 5 残留在非水电解质溶液中，而使非水电解液的离子传导性下降，深放电特性变差，高电流下的放电容量降低。

在此，为了提高该非水电解质蓄电池的深放电特性或者保存特性，作为用在正极活性物质中的所述锂镍复合氧化物或锂钴复合氧化物，理想的是使用其 BET 比表面积为 $0.2 \sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 范围且平均粒径为 $1 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 10 范围的物质。

而且，为了使该非水电解质蓄电池的放电电压范围更广的同时提高深放电特性，作为正极活性物质的上述锂镍复合氧化物，特别理想的是使用组成为 $\text{LiNi}_c\text{Mn}_d\text{M3}_{1-c-d}\text{O}_2$ (式中 M3 表示选自 B、Mg、Al、Ti、V、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In、Cr 中的至少一种元素，15 满足 $0 < c \leq 1$ 、 $0.1 < d$ 的条件) 的物质，其中所述 M3 优选 Co、Al、Mg、Cr。特别更理想的是使用 M3 为 Co 的 $\text{LiNi}_c\text{Mn}_d\text{Co}_{1-c-d}\text{O}_2$ 。进而，为了提高该非水电解质蓄电池的热稳定性，特别理想的是 $\text{LiNi}_c\text{Mn}_d\text{Co}_{1-c-d}\text{O}_2$ 在 $0 < c \leq 0.5$ 、 $0.1 < d < 0.6$ 范围的组成。

另外，为了提高该非水电解质蓄电池的保存特性或者充放电容量，20 作为正极活性物质的上述锂锰复合氧化物，理想的是使用组成为 $\text{Li}_{1-e}\text{Mn}_{2-f}\text{M4}_e\text{O}_4$ (式中 M4 表示选自 B、Mg、Al、Ti、Mn、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In、Cr 中的至少一种元素，满足 $0 \leq e \leq 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 1$ 的条件)、平均粒径在 $5 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 范围的锂锰复合氧化物。特别理想的是所述 M4 为 Al、Mg。

而且，为了提高该非水电解质蓄电池的热稳定性的同时提高充放电容量，理想的是，使选自上述锂镍复合氧化物和锂钴复合氧化物中的至少 25 1 种和锂锰复合氧化物的混合比以重量比计为 20: 80~80: 20。

另外，在本发明的非水电解质蓄电池中，作为用于非水电解液中的、所述具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯，例如可以使用碳酸亚乙烯酯、4, 30 5—二甲基碳酸亚乙烯酯、4, 5—二乙基碳酸亚乙烯酯、4, 5—二丙基碳酸亚乙烯酯、4—乙基—5—甲基碳酸亚乙烯酯、4—乙基—5—丙基碳酸

03127549. 4

说 明 书 第4/10页

亚乙烯酯、4—甲基—5—丙基碳酸亚乙烯酯等。特别是，为了进一步提高非水电解质蓄电池的保存特性，理想的是使用碳酸亚乙烯酯。

另外，作为用于上述非水电解液中的饱和环状碳酸酯，例如可以使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯等，可以将其中的2种以上混合起来使用，特别理想的是使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、以及碳酸乙
5 烯酯和碳酸丙烯酯的混合溶剂。

另外，如果上述非水电解液除了含有上述的具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯和饱和环状碳酸酯以外，还含有链状碳酸酯，则非水电解液的粘度降低，从而提高常温或高温下的容量维持率或者是低温放电特性。

10 在此，作为上述的链状碳酸酯，例如可以使用二甲基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、二乙基碳酸酯、甲基丙基碳酸酯、乙基丙基碳酸酯、甲基异丙基碳酸酯等，可以将其中的2种以上混合起来使用。

进而，在所述的非水电解液中除了上述的具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯或不饱和环状碳酸酯或链状碳酸酯以外，还可以添加通常所使用的醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、γ—丁内酯等酯类；四氢呋喃；2—甲基四氢呋喃；1，4—噁烷、1，2—二甲氧基乙烷、1，2—二乙氧基乙烷等的醚类；乙腈等腈类；二甲基甲酰胺等酰胺类。

作为所述非水电解液的电解质，可以使用在非水电解质蓄电池中通常使用的物质，例如可以使用 LiPF_6 、 LiA_sF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (式中 l、m 是 1 以上的整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2$) (式中，p, q, r 表示 1 以上的整数)，也可以把这些电解质组合 2 种以上使用。另外，非水电解液中的电解质的浓度，通常是 0.1~1.5 mol/l，理想的是 0.5~1.5 mol/l。

25 此外，在本发明的非水电解质蓄电池中，作为上述负极的负极活性物质，可以使用一直以来使用的公知的物质，例如可以使用金属锂、锂合金、可吸留和放出锂离子的石墨、焦炭、有机烧结体等的碳材料。

在此，为了能够得到充分的电池容量，理想的是使用石墨作为负极活性物质。并且，如果使用把作为芯材的第一石墨材料的表面的一部分或全部用比该第一石墨材料结晶性低的第二碳材料被覆的即被覆

03127549.4

说 明 书 第5/10页

有低结晶性碳的石墨作为该活性物质，则由于表面上的低结晶碳而锂离子的接收性得到提高，从而非水电解质蓄电池的深放电特性进一步得到提高。还有，将低结晶性碳被覆于石墨表面上时，可以使用干式法或湿式法、液相法、气相法或部分气相法等方法。

5 另外，如上述，作为将作为芯材的第一石墨材料的表面的一部分或全部用比该第一石墨材料结晶性低的第二碳材料被覆的即被覆有低结晶性碳的石墨，优选使用根据喇曼光谱法求得的 $1350/\text{cm}$ 的强度 IA 和 $1580/\text{cm}$ 的强度 IB 之比 (IA/IB) 在 $0.2\sim0.3$ 范围的。 $1580/\text{cm}$ 的峰是由具有近似于石墨的六方对称性结构的峰的层叠而得到，而 $1350/\text{cm}$ 10 峰是由碳的局部处于混乱的低结晶结构而得到的，因此，上述的 IA/IB 值越大，表面上的低结晶性碳的比例也越大。如果上述的 IA/IB 值小于 0.2。则石墨表面上的低结晶性碳的比例变少，从而难以充分地提高锂离子的接收性，但另一方面，如果 IA/IB 值大于 0.3，则低结晶性碳的量变多，从而石墨比例下降，电池容量降低。

15

附图说明

图 1 是在本发明的实施例和比较例中制得的非水电解质蓄电池的示意剖视图。

20 图 2 是表示在本发明的实施例 1、2 和比较例 1、4、5 的非水电解质蓄电池中，相对于正极容量 1mA 的加入到非水电解液中的碳酸亚乙稀酯 (VC) 的量和深放电特性 (%) 之间关系的图。

图中，1—正极、2—负极。

具体实施方式

25 实施例

下面，例举实施例来具体说明本发明的非水电解质蓄电池，同时例举比较例以更加清楚地说明本实施例的非水电解质蓄电池，其容量高，在高温的保存特性优异，同时深放电特性也优异的事实。另外，本发明的非水电解质蓄电池并不限于以下的实施例，在不改变其宗旨的范围内 30 可以适当进行变化而实施。

(实施例 1)

在实施例 1 中, 使用按照下述方法制作的正极、负极以及非水电解液, 制得了如图 1 所示的圆筒型、额定容量为 1.5Ah 的非水电解质蓄电池。

5 [正极的制作]

在制作正极时, 作为正极活性物质, 使用了以 1: 1 的重量比混合了用 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表示的锂·镍·钴复合氧化物和用 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ 表示的尖晶石结构的锂锰复合氧化物的混合物。

然后混合上述的正极活性物质、作为导电剂的碳、和作为粘接剂的聚偏氟乙烯, 使它们的重量比为 90: 5: 5, 接着加入 N—甲基 2—吡咯烷酮调制了膏, 并利用刮刀法将该膏涂布在厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的两面上, 将其真空干燥, 制得正极。

[负极的制作]

在制作负极时, 作为负极活性物质使用石墨粉末, 并将该石墨粉末和作为粘接剂的聚偏氟乙烯混合, 使它们的重量比为 95: 5, 接着加入 N—甲基 2—吡咯烷酮调制了膏, 并利用刮刀法将该膏涂布在厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的两面上, 将其真空干燥, 制得负极。在此, 对作为负极活性物质而使用的石墨粉末, 用氩激光喇曼光谱法 (argon laser raman) 测定得到的 $1350/\text{cm}$ 的强度 IA 和 $1580/\text{cm}$ 的强度 IB 之比 (IA/IB) 为 0.16。

20 [非水电解液的制作]

在制作非水电解液时, 在以 3: 7 的体积比混合了不饱和环状碳酸酯的碳酸乙烯酯 (EC) 和链状碳酸酯的碳酸二乙酯 (DEC) 的混合溶剂中溶解 LiPF_6 , 使溶解后的 LiPF_6 浓度为 1mol/l , 然后再添加作为具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙烯酯 (VC), 使对于每 1mAh 的正极容量, 碳酸亚乙烯酯为 $1.3 \times 10^{-4}\text{g}$, 由此制作了非水电解液。

[电池的制作]

在制作电池时, 如图 1 所示, 在按照上述方法制作的正极 1 和负极 2 之间夹入作为隔膜 3 的、锂离子透过性的聚丙烯制多微孔膜, 然后将这些卷成螺旋状并收纳于电池壳 4 内, 之后向该电池壳 4 内注入所述的非水电解液, 封口, 接着通过正极接头 5 将正极 1 连接在正极盖 6 上,

03127549.4

说 明 书 第 7/10 页

且通过负极接头 7 将负极 2 连接在电池壳 4 上，由绝缘衬垫 8 绝缘电池壳 4 和正极盖 6。

(比较例 1)

在比较例 1 中，在制作上述实施例 1 的非水电解液时，除了不加入 5 作为具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙烯酯 (VC) 以外，与上述实施例 1 同样地制作了比较例 1 的非水电解质蓄电池。

(比较例 2)

在比较例 2 中，在制作上述实施例 1 的正极时，作为正极活性物质，只使用了以 $Li_{1.15}Mn_{1.85}O_4$ 表示的尖晶石结构的锂锰复合氧化物，而没有 10 加入以 $LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ 表示的锂·镍·钴·锰复合氧化物。

除此以外，与上述的实施例 1 相同地制作了比较例 2 的非水电解质蓄电池。

(比较例 3)

在比较例 3 中，在制作上述实施例 1 的正极时，与上述比较例 2 的 15 情况相同地，作为正极活性物质只使用了以 $Li_{1.15}Mn_{1.85}O_4$ 表示的尖晶石结构的锂锰复合氧化物，而没有加入以 $LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ 表示的锂·镍·钴·锰复合氧化物。另外，在制作非水电解液时，与上述比较例 1 的情况相同地，没有加入作为具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

除此以外，与上述的实施例 1 的情况相同地制作了比较例 3 的非水电解质蓄电池。

然后，使用按照上述制造出的实施例 1 以及比较例 1~3 的各非水电解质蓄电池，分别在 25℃的室温下，以 500mA 的充电电流充电至充电 25 终止电压达到 4.2V，然后以 500mA 的放电电流放电至放电终止电压达到 3.0V，之后将上述这样的充放电过程作为 1 个循环，反复进行 10 个循环的充放电，并分别测定第 10 个循环的放电容量 Y_1 (mAh)，将结果表示在以下表 1 中。

接着，将上述 10 循环之后的各非水电解质蓄电池，分别在 25℃的室温下，以 500mA 的充电电流充电至充电终止电压达到 4.2V，然后将各非水电解质蓄电池在 45℃的恒温槽内保存 30 天，再回到 25℃的室温

03127549. 4

说 明 书 第8/10页

下，分别以 500mA 的放电电流放电至放电终止电压达到 3.0V，测定各非水电解质蓄电池的保存后的放电容量 Y2 (mAh)，然后由下式求出容量维持率 (%)，在表 1 中表示了其结果。

$$\text{容量维持率} (\%) = (Y2/Y1) \times 100$$

而且，从按照上述方法放电的各非水电解质蓄电池中取出负极，测定在各负极上析出的 Mn 量，并求出相对于作为负极活性物质的石墨的 Mn 的重量比率 (wt%)，在表 1 中表示了其结果。

表 1

	非水电解液	正极活性物质	Y1 (mAh)	容量维 持 率 (%)	Mn 量 (wt%)
实施例 1	EC+DEC+VC	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 + \text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$	160	95	4.0×10^{-3}
比较例 1	EC+DEC	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 + \text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$	160	80	6.0×10^{-2}
比较例 2	EC+DEC+VC	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$	105	80	0.9
比较例 3	EC+DEC	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$	105	70	1.5

10

由此结果可看出，作为正极活性物质使用了将锂·镍·钴·锰复合氧化物和尖晶石结构的锂锰复合氧化物混合的混合物的实施例 1 和比较例 1 的非水电解质蓄电池比作为正极活性物质只使用了尖晶石结构的锂锰复合氧化物的比较例 2、3 的非水电解质蓄电池，放电容量大。

15

还有，作为正极活性物质使用了将锂·镍·钴·锰复合氧化物和尖晶石结构的锂锰复合氧化物混合了的混合物，且作为非水电解液使用了加入有碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸亚乙烯酯的实施例 1 的非水电解质蓄电池与比较例 1~3 的各非水电解质蓄电池相比较，其容量维持率高，保存特性优异，且在负极上析出的 Mn 量也变少。还有，对上述非水电解质蓄电池的非水电解液中的 Mn 量的测定结果表明，Mn 量在检测极限以下，被认为是从正极溶解析出的 Mn 析出到负极上。

(实施例 2 和比较例 4、5)

在实施例 2 和比较例 4、5 中，在制作上述实施例 1 的非水电解液时，只是改变加入到非水电解液中的碳酸亚乙烯酯 (VC) 的量，具体为如图

03127549.4

说 明 书 第9/10页

2 所示，在实施例 2 中加入相对于 1mAh 正极容量为 2.4×10^{-4} g 的量，在比较例 4 中加入相对于 1mAh 正极容量为 4.0×10^{-4} g 的量，在比较例 5 中加入相对于 1mAh 正极容量为 7.0×10^{-4} g 的量，除此以外，与上述的实施例 1 相同地制作了实施例 2 和比较例 4、5 的各非水电解质蓄电池。

5 然后，使用按照上述制造出的实施例 2 以及比较例 4、5 的各非水电解质蓄电池和按照上述方法制作的实施例 1 和比较例 1 的各非水电解质蓄电池，分别在 25℃ 的室温下，以 500mA 的充电电流充电至充电终止电压达到 4.2V，然后以 500mA 的放电电流放电至放电终止电压达到 3.0V，之后将上述这样的充放电过程作为 1 个循环，反复进行 10 个循环的充放电，接着，将上述 10 循环之后的各非水电解质蓄电池，分别以 500mA 的充电电流充电至充电终止电压达到 4.2V，然后分别以 300mA 的放电电流放电至放电终止电压达到 3.0V，测定各非水电解质蓄电池在 300mA 的放电容量 X1 (mAh)。

15 接着，将上述的各非水电解质蓄电池分别在 25℃ 的室温下，以 500mA 的充电电流充电至充电终止电压达到 4.2V，然后以 4500mA 的高电流放电至放电终止电压达到 3.0V，测定各非水电解质蓄电池在 4500mA 的放电容量 X2 (mAh)，并根据下式求得各非水电解质蓄电池的深放电特性 (%)，在图 2 中表示了其结果。

20 深放电特性 (%) = (X2/X1) × 100

由该结果可看出，将加入到非水电解液中的碳酸亚乙烯酯 (VC) 的量控制在相对于 1mAh 正极容量为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-4}$ g 范围的实施例 1、2 的非水电解质蓄电池比碳酸亚乙烯酯 (VC) 的加入量大于上述范围的比较例 4、5 的非水电解质蓄电池，深放电特性得到了大提高。

25 (实施例 3)

在实施例 3 中，在制作上述实施例 1 的负极时，作为负极活性物质，使用了使石墨粉末和烃在加热状态下接触而在石墨粉末的表面上被覆了低结晶性碳的被覆有低结晶性碳的石墨以外，与上述实施例 1 的情况相同地制作负极。对按照上述方法将石墨粉末的表面用低结晶碳被覆了的被覆有低结晶性碳的石墨，用氩激光喇曼光谱法测定得到的 $1350/\text{cm}$ 的

03127549. 4

说 明 书 第10/10页

强度 IA 和 1580/cm 的强度 IB 之比 (IA/IB) 为 0.22。

除了使用按照上述方法制作的负极以外, 与上述的实施例 1 相同地制作实施例 3 的非水电解质蓄电池。

然后对按照所述方法制作的实施例 3 的非水电解质蓄电池, 与上述实施例 1 的非水电解质蓄电池的情况同样地求出容量维持率 (%) 和深放电特性 (%), 并与上述实施例 1 的非水电解质蓄电池的结果一同, 把结果表示在表 2 中。

表 2

	负极活性物质的 IA/IB 值	容 量 维 持 率 (%)	深 放 电 特 性 (%)
实施例 3	0. 22	95	96. 5
实施例 1	0. 16	95	95. 0

由此结果可看出, 作为负极活性物质使用用低结晶碳被覆了表面的被覆有低结晶性碳的石墨粉末的实施例 3 的非水电解质蓄电池与作为负极活性物质使用没有用低结晶性碳被覆石墨粉末的实施例 1 的非水电解质同样, 可得到高的容量维持率, 同时能够得到比实施例 1 的非水电解质蓄电池更高的深放电特性。

如上所述, 在本发明的非水电解质蓄电池中, 由于作为正极活性物质使用了选自锂镍复合氧化物和锂钴复合氧化物中的至少一种和锂锰复合氧化物的混合物, 所以与单独使用锂锰复合氧化物的情况相比, 非水电解质蓄电池的容量提高, 同时充放电的电压范围变低, 高温环境下正极活性物质和非水电解液之间的反应得到抑制, 保存特性或充放电循环特性均得到提高。

另外, 在本发明的非水电解质蓄电池中, 由于如上述使用了至少含有不饱和环状碳酸酯和具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的非水电解液, 且使具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的含量是对于每 1mAh 的正极容量, 在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.4 \times 10^{-4}$ g 的范围, 所以进一步提高在高温环境下的保存特性, 同时可在高电流下得到充分的放电容量且不会降低深放电特性。

03127549.4

说 明 书 附 图

第1/2页

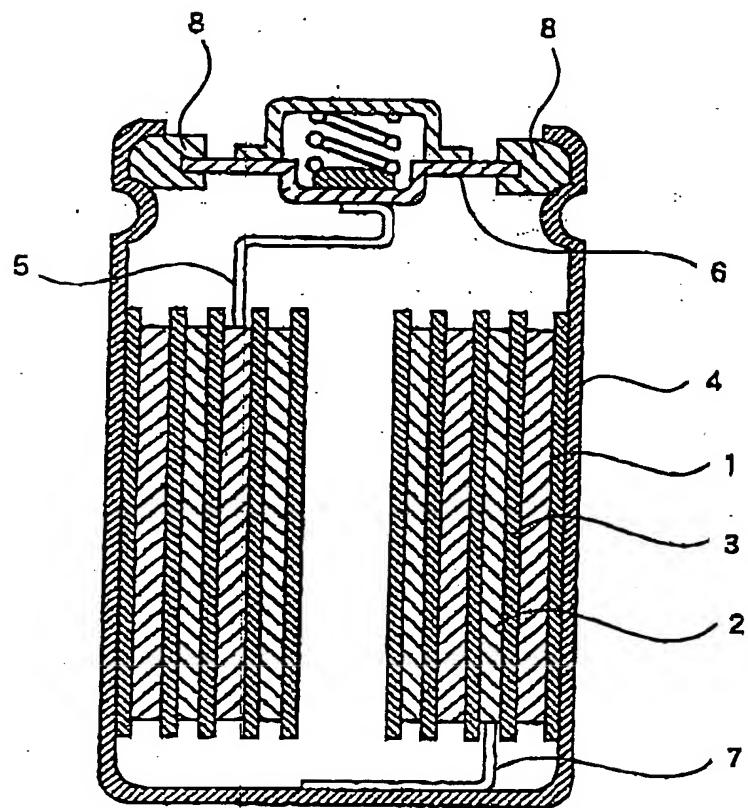


图 1

03127549.4

说 明 书 附 图 第2/2页

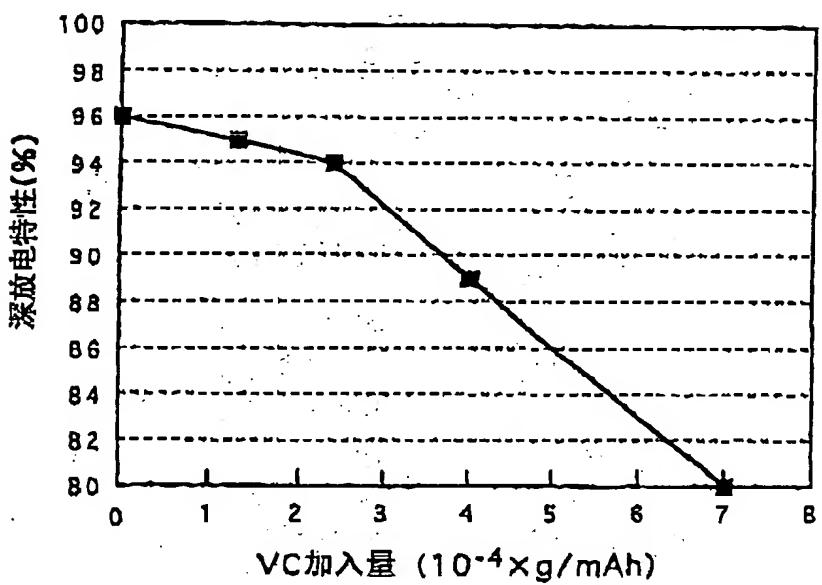


图 2